夹杂对自来水环境下 304 不锈钢腐蚀及金属离子溶出的影响

王永利，马利，熊良银，刘实

中国科学院金属研究所 特殊环境材料部，沈阳 110016

摘 要 采用二苯碳酰二肼比色法分析测试了不同状态的 304 不锈钢样品在自来水环境下的 Cr^{6+}溶出规律，并对样品进行了微观组织分析。结果表明，不同状态的不锈钢材料中 Cr^{6+}溶出量差别很大，材料中的球状氧化物夹杂尺寸越大、数目越多，对应的 Cr^{6+}溶出量越高。采用粉末烧结的方法在金属中引入 Cr_2O_3夹杂和 Cr_2O_3+MnO_2复合夹杂并测试 Cr^{6+}的溶出规律，结果显示 MnO_2的添加大幅度提高了 Cr^{6+}的溶出量，且氧化物添加量越多，Cr^{6+}溶出量越大。证实了 Cr/Mn 复合氧化物夹杂分布（尺寸和密度）对不锈钢样品 Cr^{6+}溶出量有重要影响：在含 Cl 的水环境下，Cr/Mn 复合氧化物夹杂既是 Cr^{3+}来源，又提供了氧化剂使 Cr^{3+}转化为 Cr^{6+}。这表明通过控制铸件或粉末冶金件中的 Cr/Mn 复合氧化物夹杂的尺寸和数目，可大幅度降低材料 Cr^{6+}的溶出量。

关键词：304 不锈钢 Cr^{6+} 夹杂 Cr/Mn 复合氧化物

中图分类号： 文献标识码： 文章编号：

Effect of Inclusions on Corrosion Behavior and Metallic Ion Dissolution of Stainless Steel 304 in Simulated Tap Water

WANG Yongli, MA Li, XIONG Liangyin, LIU Shi

Materials for Special Environment Department, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 72 Wenhua Road, Shenyang 110016, China

ABSTRACT

Stainless steel 304 is being widely used as the pipe or tap for water supply, and the dissolution of Cr^{6+} ions from materials into tap water is one of the critical indicators of safety assessment. In present work, stainless steel 304 specimens with different states, including pipe, bar, plate, casting, and powder metallurgical product, were soaked in simulated tap water for 22 days, and the concentration of Cr^{6+} ions in the soaking solution was determined by the diphenylcarbazide method using a spectrophotometer V-1800PC. Metallography analysis was performed to observe the crystalline morphology, phase composition, and inclusion distribution of different 304 steel specimens. The results showed that the variations of the integrations of dissolved Cr^{6+} ions with

---

定稿日期：

第一作者：王永利，女，**1984**年生，助理研究员

通讯作者：刘实，E-mail：*sliu@imr.ac.cn*，研究方向为临氢材料、核工程用结构材料、电子材料、中子吸收材料等材料及其制备工艺研究、金属材料加工工艺研究

soaking time were quite different for different specimens. Specimen with larger or more spherical inclusions generated more Cr^{6+} ions within the same period of soaking time, and the spherical inclusions were complex oxides with aggregation of Cr and Mn. Inclusions of Cr2O3 and Cr_2O_3+MnO_2 were artificially introduced into metal by powder sintering method, and the results of Cr^{6+} ions dissolution shown that MnO_2, worked as the oxidant, could accelerate the generation of Cr^{6+} ions and that dissolved Cr^{6+} ions increase with the content of Cr_2O_3 and MnO_2 increasing. These results confirm that the inclusions of Cr/Mn complex oxides play important role in the dissolution of Cr^{6+} ions from 304 stainless steel for they could supply Cr^{3+} ions and the oxidant to transform Cr^{3+} ions to Cr^{6+} ions in the Cl-contained solution. It can be inspired from these results that the Cr^{6+} ions dissolution could be significantly decreased by controlling the density and size of Cr/Mn oxides inclusions.

KEY WORDS Stainless steel 304, Hexavalent chromium, Inclusions, Cr/Mn complex oxides

自来水与人们的生活息息相关，水的安全性也受到广泛关注。除了环境污染引起的水源污染，自来水的输送管道网的污染物如铁锈、污垢、细菌、重金属离子溶出等引起的二次污染也是影响水质的另一主要因素[1, 2]。因此，有必要研究供水管材在自来水环境下的腐蚀性能。不锈钢因其耐蚀性对自来水的水质影响较小，广泛应用于生活饮用水供水系统的输送管道和储水箱等[3-6]。Percival 等[4]的研究发现, 连续通自来水 2a 后的 304 不锈钢水管, 其表面没有明显的腐蚀, 管内表面生物膜中析出的金属离子总体水平较低。吴元英等[3]对比了不锈钢管等不同材质水管对静态自来水的水质指标的影响，结果表明不锈钢管对自来水的溶解氧和浊度的影响与铜管相当，具有微弱的灭菌作用；对自来水的总有机碳(TOC)的影响较铜管大，但远优于供水系统常用的镀锌铁管。然而，目前很少有关于 304 不锈钢在自来水环境中腐蚀性能的研究报道。

304 不锈钢因其表面形成一层纳米级厚度的 Cr_2O_3 钝化膜，可以大幅度降低金属基体原子与外界物质的接触和反应几率，且氧化膜具有自我修复的特点，使不锈钢表现出优良的耐蚀性能。然而，日常的自来水大多采用氯气消毒，不锈钢长期与含氯的介质接触会发生一定程度的腐蚀[7-11]，导致金属离子溶出进入自来水中。304 不锈钢中富含 Cr（零价或三价形式），Cr 的腐蚀产物以溶解度极低的 $Cr(OH)_3$ 为主。Cr^{3+}的化合物极少能溶于水，在氧化性环境中 Cr^{3+}会生成易溶于水的 Cr^{6+}的化合物[12-14]。Cr^{6+}对人体健康危害较大，会引发癌症和破坏 DNA 等，近年来对自来水中的 Cr^{6+}含量日益关注[15-18]。因此，用作自来水水管的 304 不锈钢，在自来水环境下的腐蚀速率,即金属离子溶出量，尤其 Cr^{6+}的溶出量是关乎

饮用水安全性的重要问题。然而，304 不锈钢因微观组织不同，其耐蚀性能是有差别的。因此，本工作对不同状态的 304 不锈钢样品在自来水环境中的腐蚀引起的 Cr^{6+}溶出量进行了测试 并对其微观组织结构进行分析，讨论了不锈钢微观组织对其腐蚀性能及 Cr^{6+}溶出的影响，明确了 Cr^{6+}溶出量的主要影响因素，为 304 不锈钢质水管的实际生产和加工提供理论指导。

1. 实验方法

本文所涉及 304 不锈钢材料包括常规的铸件、管件、板料、棒材和粉末冶金材料，其成分如表 1 所示。对不同状态的样品进行 Cr^{6+}溶出量测试和金相分析，包括晶粒度、相组成和夹杂分布。

表 1 样品成分分析结果（管件和粉末冶金件采用扫描电镜能谱分析，其余采用光谱分析）

Table 1 Chemical compositions of pipe and powder metallurgy product by EDS analysis and other samples by X-ray fluorescence spectrum method

(mass fraction / %)

Sample	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Fe
GB/T 1220-1992	≤0.07	≤2.00	≤0.035	≤0.03	≤1.00	17.0~20.0	8.00~11.00	Bal.
1#Casting	0.046	0.89	0.032	0.006	0.54	17.9	8.63	Bal.
2# Casting	0.042	1.05	0.037	0.007	0.63	18.2	8.34	Bal.
Plate	0.034	0.47	0.035	0.006	1.08	18.12	8.08	Bal.
Bar	0.050	1.43	0.030	0.006	0.47	18.20	8.45	Bal.
Pipe	-	0.68	-	-	0.50	19.51	8.03	Bal.
Powder metallurgy products	-	0.68	-	-	1.39	19.97	9.7	Bal.

Cr^{6+}溶出测试是根据国家标准GB18145配制模拟自来水浸泡液（pH：8.0±0.5；碱度（以$CaCO_3$ 计）：（500±25）mg/L；无机碳：（122±5）mg/L；余氯：2mg/L），并对304不锈钢样品在室温（25℃）条件下进行浸泡处理。首先对样品进行洗涤和稳定化处理：用自来水冲洗样品15min，然后用纯水和浸泡液各洗涤样品3次，然后浸泡64h。测试浸泡第1d，2h后更换一次浸泡液，连续更换4次后，第5次浸泡保持16h，收集浸泡液待测试。第2~5d重复第1d浸泡过程并收集保持16h的浸泡液。第6d完成4次浸泡液更换后第5次浸泡保持40h，完成一个浸泡循环。第8d和第15d重复进行第1d开始的浸泡循环。对收集的保持16h的浸泡液，采用二苯碳酰二肼比色法进行Cr^{6+}浓度的测定。在试样中加入显色剂后，采用V-1800PC可见分光光度计在波长540nm处测定吸光度，扣除空白实验测得的吸光度后，对比校准曲线，得到水样中Cr^{6+}浓度。

采用MEF4A金相显微镜及Q500图像分析系统对不同状态的样品进行夹杂分布、晶粒度、及相组成等微观组织形貌进行分析。采用INSPECT F50场发射扫描电镜(ESEM)的背散射电子成像方法（BESD）对夹杂物的成分和形貌进行了分析。

2 结果与讨论

2.1 不同状态 304 不锈钢样品的 Cr^{6+}溶出结果

为方便比较不同形状、尺寸样品 Cr^{6+}的溶出水平，有必要统一为样品单位表面积的溶出量，换算公式为:

$$Q=C*V/A \tag{1}$$

其中，Q是样品单位面积的金属离子溶出量，单位为 μg/dm^2；C是浸泡液中的金属离子浓度，单位为 μg/L； V是浸泡液体积，单位为 L；A是样品浸泡面积，单位为 dm^2。

图 1 所示为不同状态的 304 不锈钢样品的单位面积溶出 Cr^{6+}的积累量随测试时间的变化关系，曲线的起点表示样品浸泡第 1d 的 Cr^{6+}溶出量，曲线的末端点表示测试 14 或 15d 的溶出总量。由于样品的初始表面状态不同，不同样品第 1d 浸泡的 Cr^{6+}溶出量数值差别很大，所以曲线上的任一点（积累量绝对值）并不能很好的表征样品的 Cr^{6+}溶出水平。曲线斜率表示样品溶出 Cr^{6+}的单天增加量，更适用于表征材料的 Cr^{6+}溶出速率。可以看出，不同状态材料的 Cr^{6+}溶出速率差别很大，其中管材与棒材的 Cr^{6+}溶出速率是最低的，实验后期溶出速率有所增加。板材和 1#铸件的溶出速率相当，处于中等水平；粉末冶金件和 2#铸件的溶出速率较高，其中，2#铸件的最高。

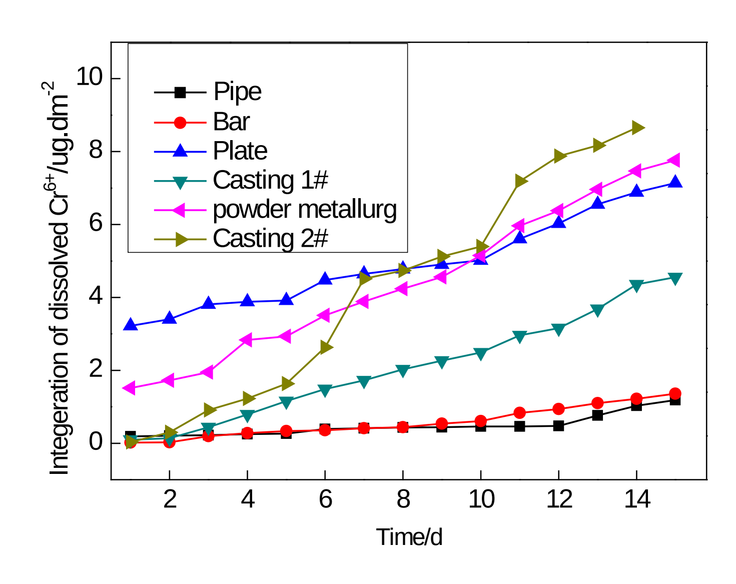


图 1 不同状态 304 不锈钢样品的 Cr^{6+}溶出规律

Fig.1 Variation of dissolved Cr(VI) with time for different stainless steel 304 specimens

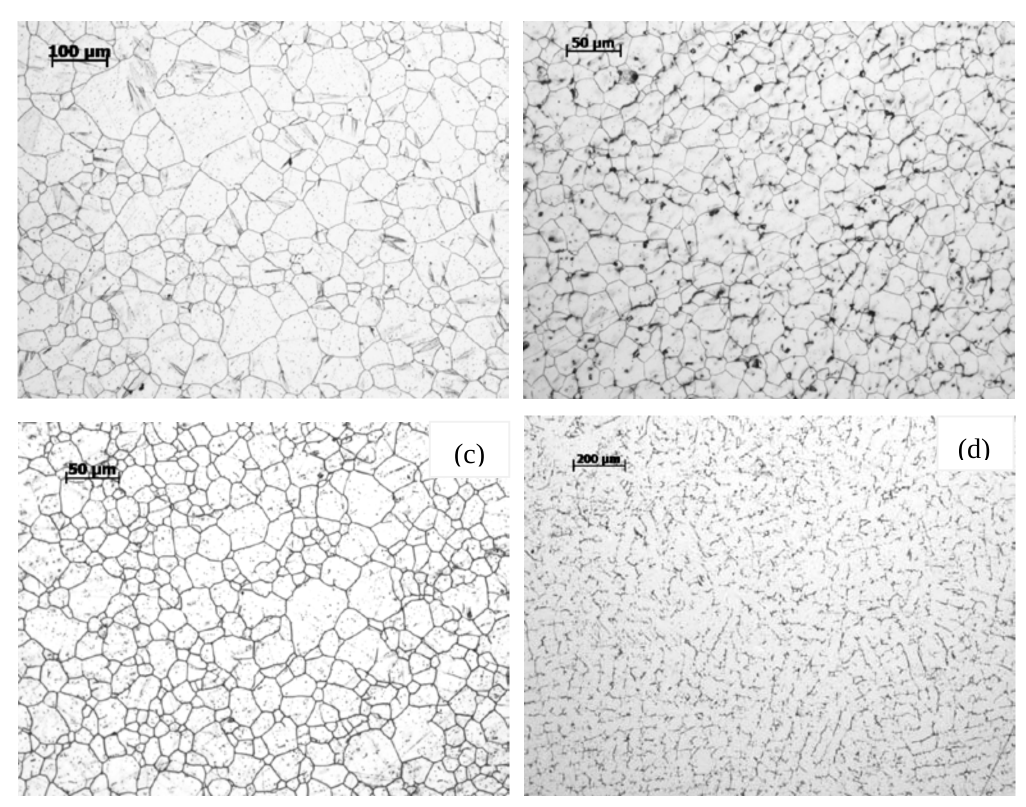
304 不锈钢中的 Cr 通常以零价（固溶态）或三价（Cr_2O_3）形式存在，有时有少量的 $Cr_{23}C_6$。Cr^{6+}的产生必须有氧化性的环境条件将 Cr^{3+}氧化为 Cr^{6+}。Apte 等[12]发现 Cr_2O_3在有氧环境下加热会生成 CrO_3。所以，304 不锈钢在空气中热处理时表面会形成部分 Cr^{6+}，但这部分

Cr^{6+}可以通过清洗处理除掉。这也是不同状态样品浸泡第 1d 的 Cr^{6+}溶出量差别大的原因之一。另外，在水环境下，MnO_2[13, 14]或 Cl[19]能够使 Cr^{3+}转化为 Cr^{6+}，转化速率与溶液的 pH 值、Cr^{3+}浓度、MnO_2表面积、Cl 浓度等因素有关。日常自来水采用氯气消毒，自来水中的余氯可能与不锈钢表面的 Cr_2O_3膜反应生成 Cr^{6+}而溶于水中。Lindsay 等[19]系统地研究了自来水（纽约）中氯气氧化 Cr^{3+}的氧化速率和氧化程度，发现 Cr^{3+}与 Cl 的反应速率随时间增加减缓，最终使 Cr^{6+}浓度到达稳定，且溶液中氯气浓度越高，Cr^{3+}的转化率越高。本实验使用的国家标准测试液的余氯浓度是相同的，而不同状态不锈钢样品的 Cr^{6+}溶出量却相差数倍。说明不锈钢在自来水环境中的腐蚀导致的 Cr^{6+}溶出不仅与样品表面的 Cr_2O_3膜有关，与样品自身的状态也有很大关系。

2.2 微观组织分析

为了弄清楚 304 不锈钢在自来水中[illegible]蚀性能及 Cr^{6+}出量的影响因素，系统[illegible]了不同状态的 304 不锈钢的晶粒度、相组成和夹杂分布。不同状态样品的晶粒形貌如图 2 所示。

(a) (b)



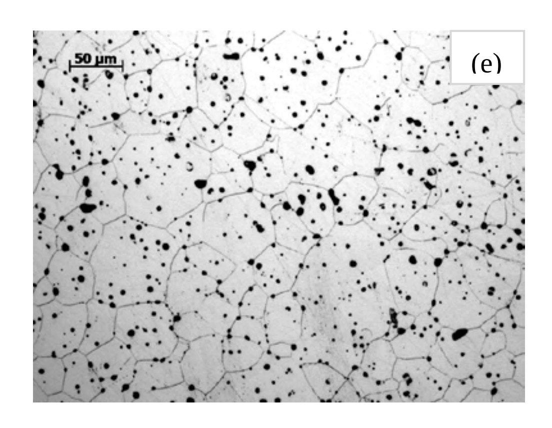


图 2 5 种 304 不锈钢样品的晶粒形貌

Fig.2 Crystalline morphologies of pipe (a), bar (b), plate (c), casting (d) and powder metallurgical product (e) stainless steel 304 specimens

管材样品中有少量晶粒已经发生不均匀长大，是经过高温处理后的组织(图 2a)；棒材样品晶粒非常均匀、细小，是去应力退火后的组织（图 2b)；板材样品中的缺陷比较少(图 2c)，个别晶粒有长大倾向；粉末冶金件的晶粒尺寸较大，平均尺寸超过 50μm，因为材料经过高温烧结处理发生了晶粒合并与长大，而且组织中有较大、较多的黑色小斑点，为夹杂物和孔隙（图 2e)；两个铸件样品都为典型的柱状晶，如图 2d 所示。综合图 1 中不同样品的 Cr^{6+} 溶出水平，可以得出结论：材料的晶粒尺寸不是 Cr^{6+} 溶出量差别的重要因素。

对不同样品进行电解腐蚀并观测其相组成，不同样品的δ铁素体相形貌如图 3 所示。棒材样品组织主要是 γ 奥氏体相（浅色部分)，有少量 δ 铁素体相（暗色部分）呈条状或点状（图 3a)；图 3b 所示为 1#铸件的铁素体形貌，铁素体相呈钩状；板材样品的 δ 铁素体呈条状或点状，更细小均匀。进一步的着色金相分析还发现 2#铸件和棒材组织中δ相与 γ 基体的相界处还有少量 σ 铁素体相，其形貌如图 4 所示。管材和粉末冶金件中没有观测到δ铁素体相和脆性σ相。δ 铁素体是 304 等奥氏体不锈钢室温组织中常见的第二相，为高温凝固时产生的，易致加工开裂或在使用过程中发生点蚀。σ 相是高 Cr 含量（质量分数约 45%）的 Fe/Cr 金属间化合物，通常在 304 合金长时间中温热处理时形成，可通过固溶处理消除。σ 相硬而脆，会导致合金的脆化，使合金的耐蚀性能变差。对比不同样品的 Cr^{6+} 溶出结果，可以发现 Cr^{6+} 的溶出量高低与是否含有这两个相没有直接对应关系，说明少量的 δ 铁素体相和 σ 相对 304 不锈钢 Cr^{6+} 溶出量的影响不大。

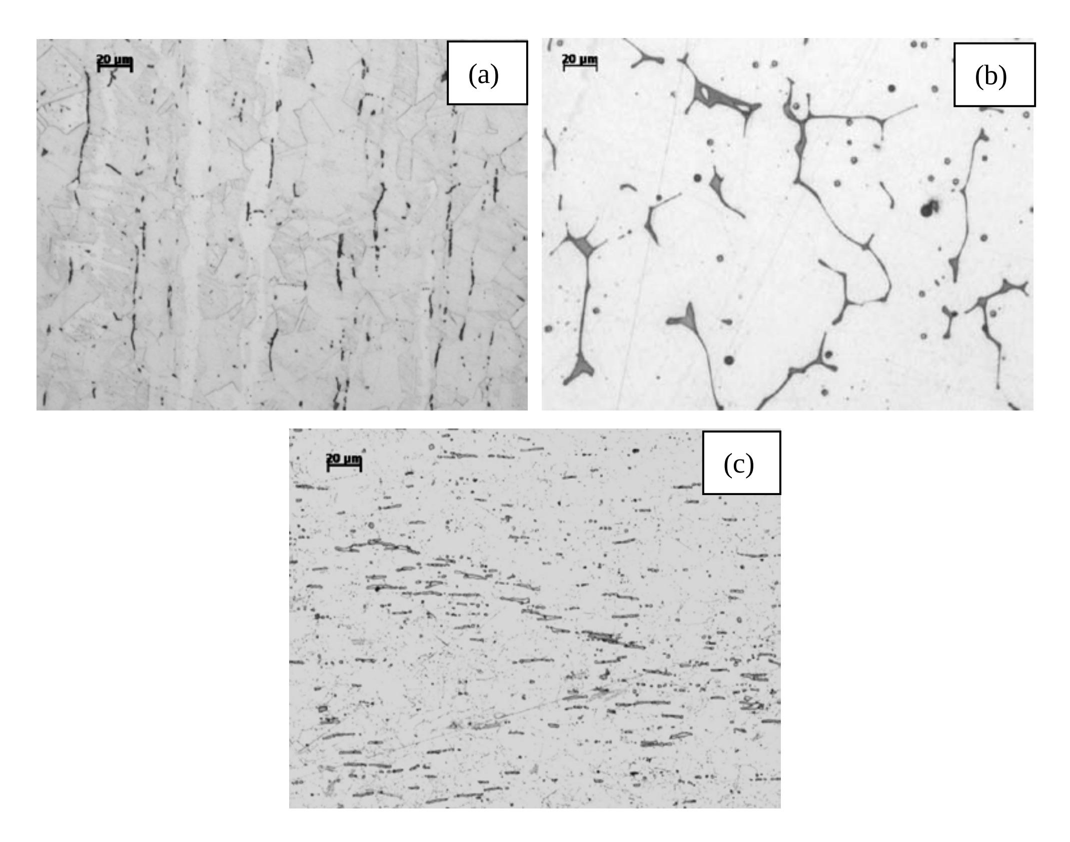


图 3 不同样品的δ铁素体形貌

Fig.3 Morphologies of δ ferritic phase in bar (a), casting (b) and plate (c) stainless steel 304

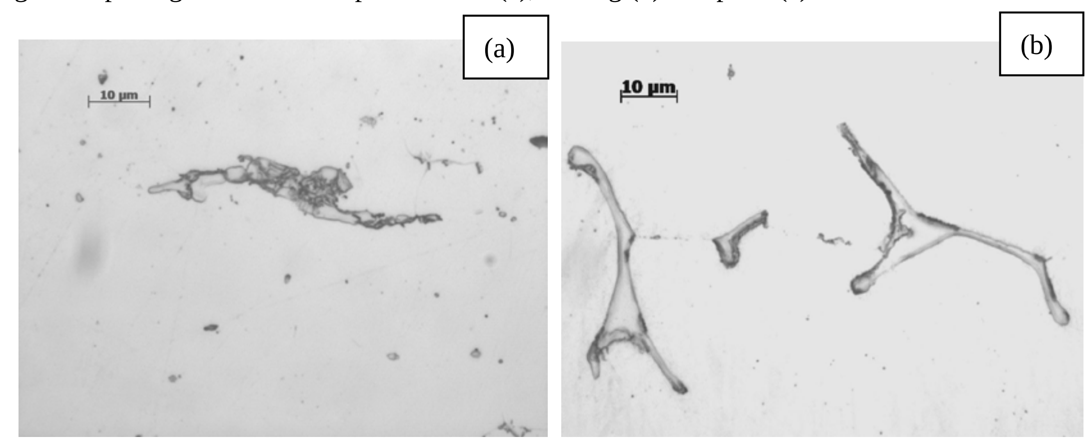


图 4 棒材和 2#铸件中的 σ 脆性相形貌

Fig.4 Morphologies of σ phase in bar (a) and casting 2# (b) stainless steel 304

图 5 所示为不同样品的夹杂分布。管材样品和棒材样品夹杂主要为 B 类（Al_2O_3）和 D 类（球状氧化物）夹杂，管材样品夹杂数目很少，而棒材中夹杂数目多、尺寸小；板材组织中的夹杂多为 Ti 的碳、氮化合物；1#铸件样品中的夹杂物为球状氧化物夹杂，数目多，与管材和棒材相比，夹杂物尺寸较大；粉末冶金件中有大量夹杂物，主要是 SiO_2 杂和球状复合氧化物；2#铸件样品中有大尺寸球状氧化物夹杂。大尺寸夹杂的形貌如图 6 所示，EDS 分析显示夹杂物为复合氧化物，亮白色部分 Mn 含量较高，灰色部分 Cr 含量较高。

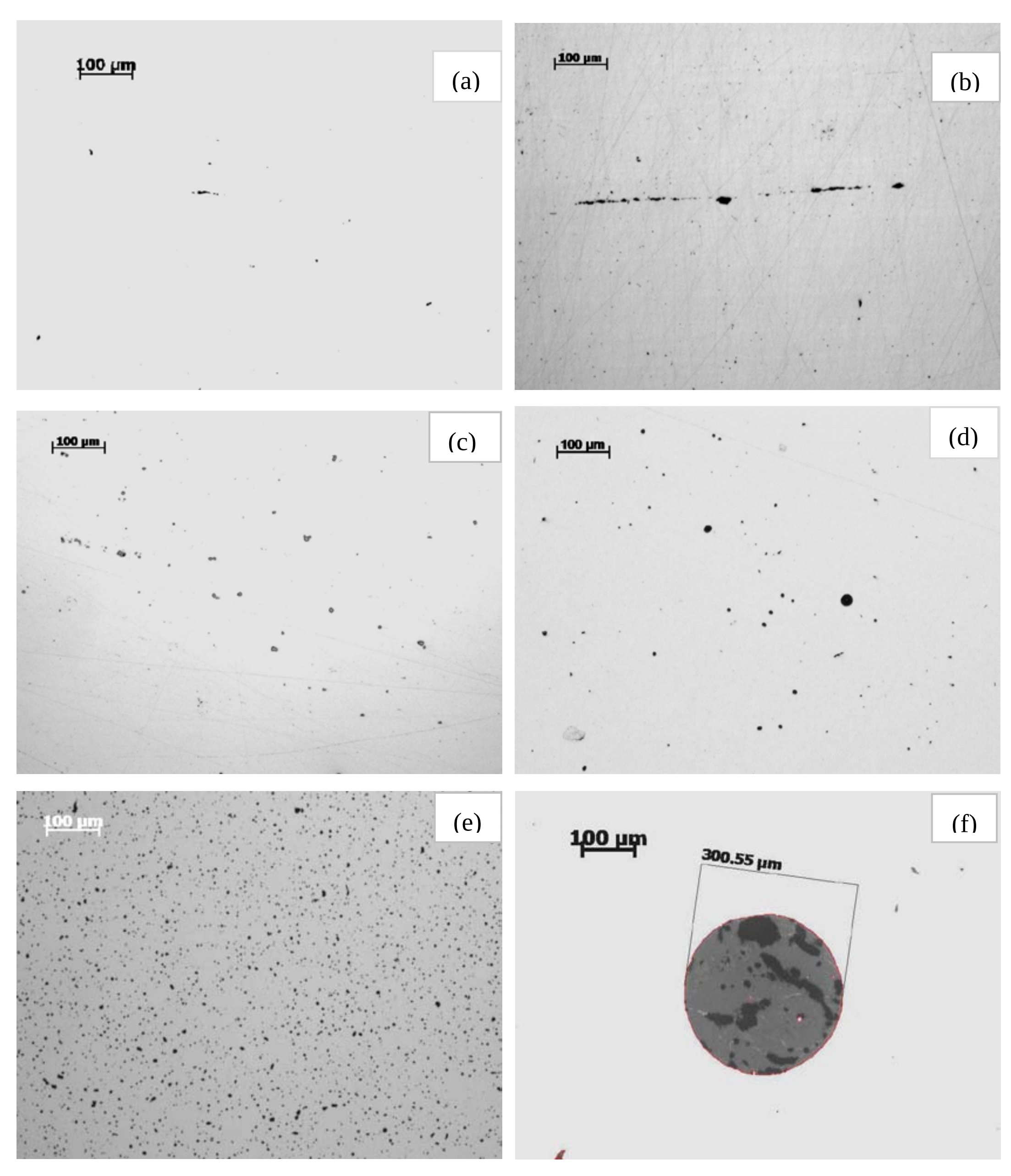


图 5 5 种不同样品的夹杂分布

Fig.5 Distribution of inclusions in pipe (a), bar (b), plate (c), casting 1# (d), powder (e) metallurgical product and casting 2# (f) specimens of stainless steel 304

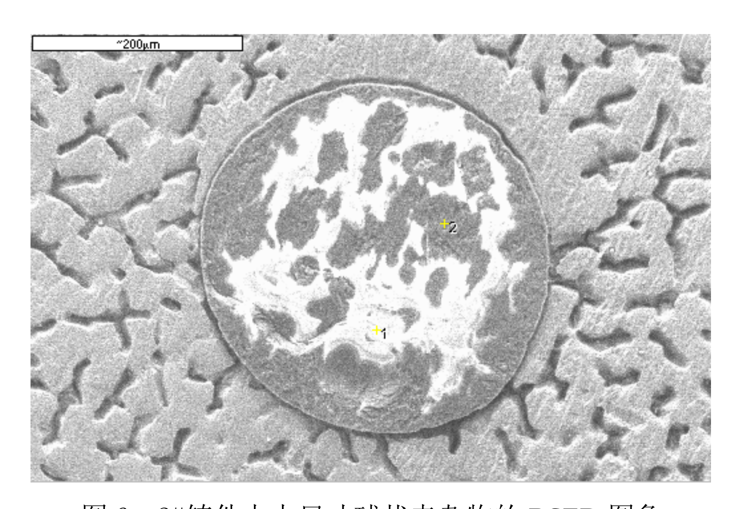


图 6，2#铸件中大尺寸球状夹杂物的 BSED 图象

Fig.6 BSED image of spherical inclusion in Casting 2#

对比不同样品的 Cr^{6+}溶出数据与夹杂分布，可以发现：棒材和管材样品中的夹杂缺陷密度低，尺寸也较小，Cr^{6+}溶出浓度很低；粉末冶金件和 1#铸件中 Cr/Mn 复合氧化物夹杂虽尺寸小，但密度高，Cr^{6+}溶出量也处于较高水平；2#铸件中含有大尺寸 Cr/Mn 复合氧化物夹杂，Cr^{6+}溶出量最高。也就是说，不锈钢的夹杂物密度越高、夹杂尺寸越大，对应的 Cr^{6+}溶出量也越高。这可能是因为，夹杂物作为一种缺陷，会降低不锈钢的耐 Cl^-腐蚀性能[20]，主要表现为：氧化物夹杂与不锈钢基体间的电化学异质性会引起电偶腐蚀；由于夹杂与基体界面处形成微缝隙导致钝化膜的不连续性或缝隙区的闭塞效应使基体溶解速率加快。另一方面，由于 MnO_2 可以使 Cr^{3+}氧化为 Cr^{6+}[12-14, 21]，在含氯的水环境下，Cr/Mn 复合氧化物夹杂既是 Cr^{3+}的来源，又提供了氧化剂，是 2#铸件 Cr^{6+}溶出量高的直接原因。因此，可以得出结论：Cr/Mn 复合氧化物夹杂缺陷是 Cr^{6+}溶出水平的主要影响因素。

2.3 实验验证复合氧化物夹杂对 Cr^{3+}溶出量的影响

为了进一步验证 Cr/Mn 复合氧化物夹杂是 Cr^{6+}溶出的主要影响因素，采用粉末冶金方法在金属中添加氧化物夹杂，然后进行金属离子溶出测试。由于 Fe^{3+}离子会干扰 Cr^{6+}浓度的测试，选用 Ni 粉作为基体，制备了 Ni-mCr_2O_3 烧结体和 Ni-mCr_2O_3-mMnO_2 烧结体。Ni-5%Cr_2O_3 和 Ni-5%Cr_2O_3-5%MnO_2 两种烧结体的 Cr^{6+}溶出积累量随浸泡天数的变化规律对比如图 7 所示。可以看出，总体上单纯加入 Cr_2O_3 的烧结体 Cr^{6+}溶出量较低，添加 MnO_2 后 Cr^{6+}溶出量大幅度提高。而且 Ni-5%Cr_2O_3-5%MnO_2 烧结体浸泡后期的 Cr^{6+}积累量曲线的斜率也明显高于 Ni-5%Cr_2O_3 烧结体。可见，在模拟自来水浸泡过程中，MnO_2 对 Cr^{6+}的溶出起到了加速催化作用，使溶出量大幅度提高。另外说明尽管 Cr_2O_3 夹杂是 Cr^{6+}溶出的来源，但 MnO_2 和 Cr_2O_3 同时存在会使 Cr^{6+}大量溶出。

另外比较特别的现象是，Ni-5%Cr_2O_3-5%MnO_2 烧结体第 7d 的浸泡液中 Cr^{6+}的溶出大幅度增加而随后几天的浸泡液中 Cr^{6+}的溶出量又恢复到初始的较低的水平，说明早期的浸泡处理使样品达到一种快速反应的状态，快速反应后又恢复到速率较慢的反应状态。这个过程可能

是在浸泡腐蚀过程中，样品表面 Cr_2O_3+MnO_2 颗粒裸露或脱落导致接触面积增大使 Cr^{6+}溶出反应加速的过程。

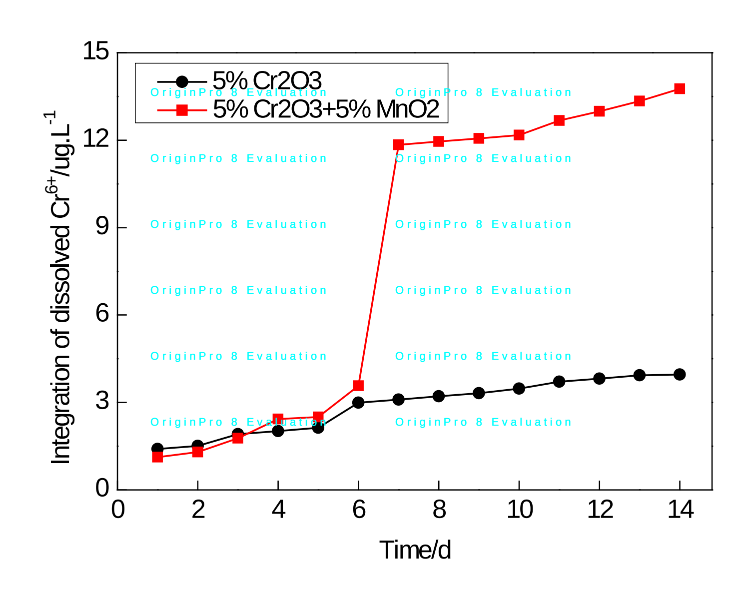


图 7 MnO_2 对 Cr^{6+}溶出规律的影响

Fig.7 Variations of the integeration of dissolved Cr(VI) with time for Ni-5%Cr_2O_3 and Ni-5%Cr_2O_3-5%MnO_2 sinters

不同添加量的 Ni-mCr_2O_3-mMnO_2 烧结体的 Cr^{6+}的溶出规律如图 8 所示。总体上看，似乎是 Ni-1%Cr_2O_3-1%MnO_2 烧结体的 Cr^{6+}溶出积累量最低。比较曲线斜率可以发现，测试初始阶段（4d 之前），浸泡液中 Cr^{6+}溶出量与添加量没有对应关系，1%添加量的烧结体的 Cr^{6+}溶出量明显低于其它两种烧结体，可能是样品表面状态的差别引起的。而在测试中后期，Cr^{6+}溶出曲线斜率随着氧化物添加量增加而增大，说明氧化物越多，后期 Cr^{6+}溶出速率越快。这些结果再一次证明了 304 不锈钢材料中的 Cr/Mn 复合氧化物夹杂是 Cr^{6+}溶出量的重要影响因素。

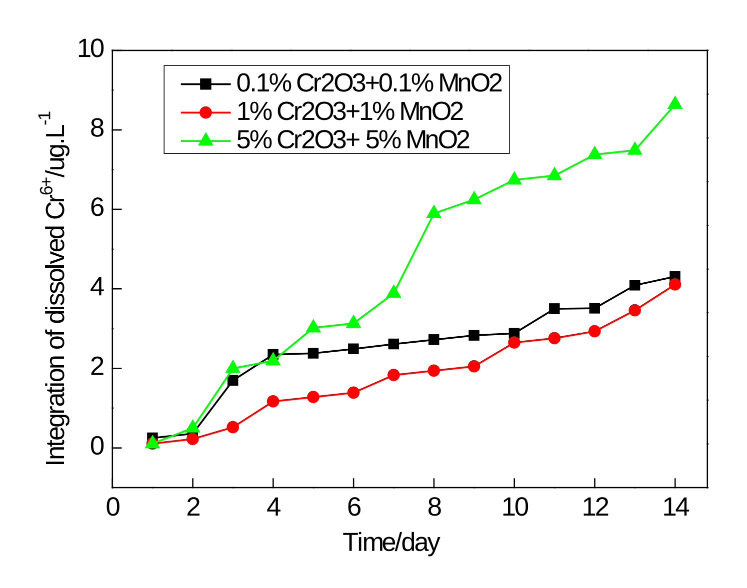


图 8 烧结体的 Cr_2O_3+MnO_2 含量对 Cr^{6+}溶出规律影响

Fig.8 Variations of dissolved Cr(VI) with time for sinters with different content of Cr_2O_3 and MnO_2

3 结论

（1）不同状态的不锈钢样品的 Cr^{6+}溶出量相差数倍。材料的晶粒度和相组成（少量的 δ 铁素体相和 σ 脆性相）对 304 不锈钢 Cr^{6+}溶出量的影响不大。

（2）不锈钢材料中的球状氧化物夹杂的尺寸越大、数目越多，对应的 Cr^{6+}溶出量越高。Cr/Mn 复合氧化物夹杂，在含氯的水环境下，既是 Cr^{3+}来源，又提供了氧化剂，是铸件 Cr^{6+}溶出量高的直接原因。

（3）通过人为方式在金属中引入 Cr_2O_3 夹杂和 Cr_2O_3+MnO_2 复合夹杂并测试 Cr^{6+}的溶出规律，结果显示 MnO_2 的添加大幅度提高了 Cr^{6+}的溶出量，且氧化物添加量越多，Cr^{6+}溶出量越大。证实了 Cr/Mn 复合氧化物夹杂分布（尺寸、密度）对不锈钢样品 Cr^{6+}溶出量的有决定性影响。

（4）通过改进冶金工艺，提高冶金质量控制铸件或粉末冶金件中的 Cr/Mn 复合氧化物夹杂的尺寸和数目，可大幅度降低材料 Cr^{6+}的溶出量。

参考文献：

[1] Li Q P, Zhang X H, Jia Y L. Effects of cast iron and chromeplate tap on over-night tap water quality [J]. Preventive Medicine Tribune, 2006,12: 41
(李庆平，张秀绘，贾永莲. 铸铁和镀铬水龙头对过夜自来水水质的影响[J]. 预防医学论坛. 2006,12: 41)

[2] Chen B H, Zhu H G, Qu W D. Introduction of the World Health Organization Guidelines for drinking-water quality [J]. Journal of Envirement and Health, 2000, 17: 247
(陈秉衡，朱惠刚，屈卫东. 世界卫生组织饮用水质量基准简介[J]. 环境与健康杂志, 2000, 17: 247)

[3] Wu Y Y, Qu J H, Liu H J, et al. Mutual influences of different pipes and static drinking water [J]. Techniques and Equipment for Environment Pollution Control, 2005, 6: 44

(吴元英，曲久辉，刘会娟等. 不同管材水管与静态自来水水质间的相互影响[J]. 环境污染治理技术与设备, 2005, 6: 44

[4] Percival S L, Knapp J S, Edyvean R G J et al. Biofilms, Mains water and stainless steel [J]. Wat. Res., 1998, 32: 2187

[5] Gu J L. Control measures for tap water quality in developed countries [J]. Overview of Disaster Prevention, 2013, 06: 72 (Http://www.cnki.net)
(顾锦龙. 世界发达国家保障自来水水质的做法[J]. 防灾博览, 2013, 06: 72 (http://www.cnki.net.)

[6] Andersen H, Olsson C-OA, Wegrelius L. Critical pitting temperatures in sodium chloride and ferric chloride solutions-determined using the ‘Avesta cell' [J]. Materials Science Forum,1998, 289-292: 925

[7] Fang X Y, Wang W G, Guo H, et al. Corrosion behaviors of random and special grain boundaries in a sensitized 304 stainless steel [A]. Proceedings of Sino-Swedish Structural Materials Symposium [C], 2007: 339

[8] Wang R. Corrosivity study of light gauge stainless steel pipe in living water [D]. Beijing, Beijing University of Technology, 2012
(王睿. 薄壁不锈钢管在生活供水中腐蚀性试验研究[D]. 北京，北京工业大学, 2012)

[9] Yu X F. Study of the intergranular corrosion of stainless steel(304,316)by experimental and theroretical methods [D]. Ji‘nan, Shandong University, 2010
(于晓飞. 304、316 不锈钢晶界腐蚀的实验与理论研究[D]. 济南，山东大学, 2010)

[10] Du N, Tian W M, Zhao Q,et al. Pitting corrosion dynamics and mechanisms of 304 stainless steel in 3.5%NaCl solution [J]. Acta Metall. Sin., 2012, 48: 807
(杜楠，田文明，赵晴等. 304 不锈钢在 3.5%NaCl 溶液中的点蚀动力学及机理[J].金属学报, 2012,48: 807)

[11] Apte A D, Tare V, Bose P. Extent of oxidation of Cr(III) to Cr(VI) under various conditions pertaining to natural environment [J]. Journal of Hazardous Materials B., 2006, 128: 164

[12] Eary L E, Rai D. Kinetics of Cr(III) oxidation by manganese dioxide [J]. Environ. Sci. Technol. 1987, 21: 1187

[13] Fendorf S E, Zasoski R. Chromium(III) oxidation by β-MnO_2. Part I: characterization [J]. J. Environ. Sci. Technol., 1992,26: 79

[14] Myers C R. The effects of chromium(VI) on the thioredoxin system: implications for redox regulation [J]. Free Radical Biol. Med., 2012, 52: 2091

[15] Linos A, Petralias A, Christophi C A et al. Oral ingestion of hexa-valent chromium through drinking water and cancer mortality in an industrialarea of Greece – an ecological study [J]. Environ. Health Glob., 2011,10: 50

[16] Kaprara E, Kazakis N, Simeonidis K et al. Occurrence of Cr(VI) in drinking water of Greece and relation to thegeological background [J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 281: 2

[17] Barceloux D G. Chromium [J]. J. Clin. Toxicol., 1999, 37: 173

[18] Lindsay D R, Farley K J, Carbonaro R F. Oxidation of CrIII to CrVI during chlorination of drinking water [J]. J. Environ. Monit., 2012,14: 1789